

FORMATION OF FERRITE FILM

Patent Number: JP2116631
Publication date: 1990-05-01
Inventor(s): IBATA AKIHIKO; others: 01
Applicant(s): MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
Requested Patent: ☐ JP2116631
Application Number: JP19880266383 19881021
Priority Number(s):
IPC Classification: C01G49/00; C23C20/00; H01F41/24; H01L43/12
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To increase the rate of deposition of a ferrite film by alternately bringing a soln. contg. ferrous ions and a soln. contg. an oxidizing agent for oxidizing the ferrous ions into contact with a substrate having a prescribed roughness.

CONSTITUTION:A substrate having $\geq 0.01\mu\text{m}$ average surface roughness (R) along the center line is prepd. A soln. contg. ferrous ions is brought into contact with the substrate and then a soln. contg. an oxidizing agent for oxidizing the ferrous ions is brought into contact with the substrate. By repeating the contacts, a ferrite film is deposited on the surface of the substrate.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報(A) 平2-116631

⑤ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)5月1日

C 01 G 49/00
C 23 C 20/00
H 01 F 41/24
H 01 L 43/12

A 8618-4G
7730-4K
7354-5E
7342-5F

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全8頁)

⑭ 発明の名称 フェライト膜の形成方法

⑯ 特 願 昭63-266383

⑰ 出 願 昭63(1988)10月21日

⑱ 発 明 者 井 端 昭 彦 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者 川 又 肇 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
⑳ 出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
㉑ 代 理 人 弁理士 栗野 重孝 外1名

明 細 書

1、発明の名称

フェライト膜の形成方法

2、特許請求の範囲

- (1) 少なくとも第1鉄イオンを含んだ溶液を基体に接触させた後、次に少なくとも酸化剤を含んだ溶液を基体に接触させることを繰り返して、基体表面にフェライト膜を堆積させることを特徴とするフェライト膜の形成方法。
- (2) 基体の表面あらさが中心線平均粗さで0.01 μm 以上である請求項1記載のフェライト膜の形成方法。
- (3) 基体あるいは基体表面が主として酸素、窒素、あるいは硫黄の少なくとも1元素を含む物で構成される請求項1記載のフェライト膜の形成方法。
- (4) 溶液にさらに糖類を含んでいる請求項1記載のフェライト膜の形成方法。
- (5) 溶液にさらにポリビニルアルコールを含んでいる請求項1記載のフェライト膜の形成方法。

(6) 溶液を60℃～沸点以下に加熱した後、基体へ供給する請求項1記載のフェライト膜の形成方法。

(7) 溶液を磁場中で、基体に接触させる請求項1記載のフェライト膜の形成方法。

(8) 溶液にさらにイノイオンを含んでいる請求項1記載のフェライト膜の形成方法。

(9) フェライト膜を堆積させた基体に160℃以上で熱処理を施す請求項1記載のフェライト膜の形成方法。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、磁気記録媒体、光磁気記録媒体、磁気ヘッド、磁気光学素子、マイクロ波素子、磁歪素子、磁気音響素子などに広く応用されているスピネル型フェライト膜の作製におけるフェライト膜の形成方法に関するものである。

従来の技術

フェライト膜を形成する方法としては、真空蒸着法、スパッタ法、CVD法、溶液コート法、熔

融スプレー法あるいはめっきによる方法などがあり、このなかでも低温で形成できる方法としてめっきによる方法（フェライトめっき）が注目されている。

フェライトめっきとは、例えば、特開昭59-111929号公報に示されているように、固体表面に、金属イオンとして少なくとも第1鉄イオンを含む水溶液を接触させて、固体表面に FeOH^+ またはこれと他の水酸化金属イオンを吸着させ、次いで、吸着した FeOH^+ を酸化させることにより FeOH^{2+} を得、これが水溶液中の水酸化金属イオンとの間でフェライト結晶化反応を起こし、これによって固体表面にフェライト膜を形成することをいう。

従来、この技術を基にめっき膜の均質化、反応速度の向上等を図ったもの（特開昭60-140713号公報）、固体表面に界面活性を付与して種々の固体にフェライト膜を形成しようとするもの（特開昭61-30674号公報）、あるいはフェライト膜の形成速度の向上に関するもの（特開昭61

-179877号公報ないし特開昭61-222924号公報）がある。

フェライトめっきは、膜を形成しようとする固体が前述した水溶液に対して耐性があれば何でもよい。さらに、水溶液を介した反応であるため、温度が比較的低温（水溶液の沸点以下）でスビネル型フェライト膜を作製できるという特徴がある。そのため、他のフェライト膜作製技術に比べて、固体の限定範囲が小さい。

発明が解決しようとする課題

しかし、前述したように、これまで膜の生成速度の向上に対して種々の改善が提案されているが、工業的な生産性という観点からみるとまだまだ不十分であり、そのため、各種電子部品等への応用・適用等に関して大きな課題があった。

課題を解決するための手段

以上の課題を解決するために本発明は、少なくとも第1鉄イオンを含んだ溶液を基体に接触させた後、次に少なくとも酸化剤を含んだ溶液を基体に接触させることを繰り返して、基体表面にフェ

ライト膜を堆積させる方法としたものである。

作用

前述した方法によって、つまり少なくとも第1鉄イオンを含んだ溶液を基体に接触された後、次に少なくとも酸化剤を含んだ溶液を基体に接触させることを繰り返して、基体表面にフェライト膜を堆積させることによって、公知の方法では達成されなかったフェライト膜の堆積速度の向上を図ることができる。

実施例

以下、本発明の実施例について説明する。

本発明のフェライト膜の形成方法の基本的な部分は、公知の方法と大部分同じである。しかし、本発明では、少なくとも第1鉄イオンを含んだ溶液を基体に接触させた後、次に、少なくとも酸化剤を含んだ溶液を基体に接触させることを繰り返して、基体表面にフェライト膜を堆積させることによって、これまでの方法に比べると非常に速い堆積速度でフェライト膜を得ることができる。

以上の方法によって、これまでに認められてい

ないフェライト膜の堆積速度の向上という効果を見出すことができた。その原因は明確ではない。

本発明のフェライトめっき方法のいくつかの例を図を用いて説明する。

例えば、一例の装置の概略図を第1図に示す。2はフェライト膜を形成しようとする基体である。3は基体2を取り付けて、回転することができる回転台である。4、5および6は、めっきに必要な液を貯蔵するためのタンクである。めっき反応前の無駄な反応を極力おさえ、得られるフェライト膜の特性のバラツキを小さくし、めっき反応をコントロールするためにめっきに必要な液はいくつかに分割して準備する方がよい。この図では3分割した場合を示す。これらの液をノズル1を介して、基体2に供給する。適当なノズル形状・構造を選択することによって、液を滴下あるいは噴霧状等で基体2に供給することができる。また、図に示すように基体2および回転台3等のフェライトめっき反応を行う部分はケースによって仕切り、液の飛散の防止あるいは反応時の雰囲気の一

定化を計っている。たとえば、非酸化性（例えば窒素）ガスをケース内へ送ることによって、非酸化性雰囲気中でめっきすることができる。タンク4には少なくとも第1鉄イオンを含む水溶液（反応液）を入れる。この反応液にさらにNiイオンおよびZnイオンが含まれると得られるフェライト膜はNiZn系フェライト膜であり、MnイオンおよびZnイオンが含まれると得られるフェライト膜はMnZn系フェライト膜である。この反応液は、さらに、Baイオンを含めると得られる膜は、Baフェライト膜であり、膜はMnZn系フェライト膜である。この反応液は、SrイオンあるいはPbイオンでも同様である。フェライトを構成する金属元素を供給するための液である。タンク5は、供給した第1鉄イオンを酸化するための酸化剤を溶解した液（酸化液）を入れる。例えば酸化剤として亜硝酸ナトリウム NaNO_2 を用いるならば、亜硝酸ナトリウムを溶解した水溶液を入れる。タンク6は、フェライト生成反応時のpHを調整あるいは鉄以外の他の元素をフェライト膜中に取り込みやすくするための液（調整液）を入れる。例えば、緩衝剤あるいは錯化剤として酢酸アンモニウム $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ を溶解した水溶液を入れる。調整液は、必要に応じて、

のと同様である。めっき反応部7およびウォータースバス8が本方法の異なる部分である。つまり、本方法では、第1図に示した方法と異なり、回転台3を使用せずにしかもめっき反応部分7などを気体から隔離した状態で行うことができる。めっき反応部7にはフェライト膜を形成しようとする基体2が組み込まれている。めっき反応部7では、物理的に基体2の表面上をめっき液が均一に流れるようにしている。めっき反応部7をウォータースバス8内にセットすることによって、50～100℃に加熱する。このようにして、第1図を用いて説明した方式と同様に分割しためっき液をめっき反応部7に供給して、基体2の表面にフェライト膜を堆積させる。

さらに、別の方法の一例の装置の概略図を第3図に示す。これは先に示した第2図の方法と同様であるが、基体2の一平面のある部分だけにフェライト膜を形成するのに適した方法である。めっき液をタンク4、5および6からポンプを介して、めっき反応部7へ送り込む。めっき反応部

7にはフェライト膜を形成しようとする基体2の一部が組み込まれている。めっき反応部7では、第2図に示した方法と同様に、物理的に基体2の表面上をめっき液が薄く均一に流れるようにしている。めっき反応部7および基体2をウォータースバス8内にセットすることによって、50～100℃に加熱する。このようにして、分割した各めっき液をめっき反応部7に供給して、基体2の表面にフェライト膜を堆積させる。

基体2には、回転台3により回転した状態で、前述した方法で各液が供給される。回転台3は、ヒーター等により50～100℃に加熱する。このようにして、基体2にフェライト膜を堆積させる。

さらに、別の方法の一例の装置の概略図を第2図に示す。タンク4、5および6は、第1図のも

7にはフェライト膜を形成しようとする基体2の一部が組み込まれている。めっき反応部7では、第2図に示した方法と同様に、物理的に基体2の表面上をめっき液が薄く均一に流れるようにしている。めっき反応部7および基体2をウォータースバス8内にセットすることによって、50～100℃に加熱する。このようにして、分割した各めっき液をめっき反応部7に供給して、基体2の表面にフェライト膜を堆積させる。

基体2の材質としては、特に限定はない。いくつか例をあげると、ポリイミドフィルム、ポリエチレンテレフタレート（PET）などの各種プラスチック類、銅、ニッケル、銀、金、タングステン、モリブデン、白金、パラジウム、鉄、鉄合金などの金属類、各種の有機積層板、つまり紙基材エポキシ、ガラス布基材エポキシ、ガラス基材ポリエステル、ガラス布基材テフロン等の積層板など、各種ガラス類、セラミックスなどがある。

さらに、基体2の表面あらさは、中心線平均粗さ（Ra）で0.01 μm以上であれば、フェライト

膜の堆積速度のより向上が図れる。これは、 FeOH^+ の吸着や酸化反応あるいはフェライト結晶化反応に対して、特に吸着等に対してプラスに働き、水溶液中で生成した微粒子が基体2の表面、つまりフェライト結晶化反応をしている表面にとらえられたり、あるいは集まり、さらには膜成長を促進・加担すると考えられる。また、ある程度以上の表面粗さを有していることによって、実質的な基体2の表面積が増加して吸着等の反応に携わる面積の増加も影響を与えていると考えられる。

実験的に、特にフェライト膜の形成に対して相性がよかったものが、酸素、窒素あるいは硫黄のいずれか1つ以上を含むものあるいは特に酸化物類である。

この酸化物としては、アルミナ(Al_2O_3)、ムライト($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、ベリリア(BeO)、ステアタイト($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)、フォルステライト($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)、マグネシア(MgO)、チタニア(TiO_2)、チタニア+ジルコニア(ZrO_2)、チタニア+マグネシア等の各種セラミックス、 Al_2O_3 、

$-\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ などのガラスセラミックス、 CuO 、 NiO などの金属酸化物あるいはフェライト等の鉄を含んだ酸化物などがある。

めっき液にさらに糖類を含ませると比較的保磁力の小さい(高い透磁率)フェライト膜が得られる。

糖類つまり炭水化物は、一般式 $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_y$ で示されるが、この炭水化物がフェライト膜中に分散し、取り込まれることによって、糖類を全く含まないフェライト膜よりも膜の内部ひずみあるいは応力を緩和して磁気特性のソフト化(低い保磁力、あるいは高い透磁率)に寄与しているのではないかと考えられる。

糖類としては、サッカロース、ぶどう糖あるいはデキストランなどがある。

また、めっき液にさらにポリビニルアルコールあるいは I^- イオンを含ませると比較的保磁力の小さい(高い透磁率)フェライト膜が得られる。

めっき液は、基体2に供給する前に60℃〜沸点以下に加熱しておく方が、得られるフェライト膜の均一性あるいは磁気特性が良好なものが得られる。

さらに、前述した基体2の表面上でのフェライト結晶化反応を磁場中で行う方が得られるフェライト膜の磁気特性が良好な膜が得られる。

前述した3種類の方法によって、フェライト膜が得られる。こうして得たフェライト膜に160℃以上の温度で熱処理を施すとさらに、フェライト膜の軟質磁気特性が改善され、大きい透磁率あるいは小さい保磁力を示すフェライト膜が得られる。

次に本発明の更に具体的な実施例について説明する。

(実施例1)

イオン交換水(以下単に水とする。)2ℓに塩化第1鉄4g、塩化マンガン6gおよび塩化亜鉛50gをそれぞれ溶解した水溶液(反応液)を作製した。第2の溶液として、水2ℓに亜硝酸ナトリウム0.6gを溶解した水溶液(酸化液)を作製

した。さらに、第3の溶液として、水2ℓに酢酸アンモニウム10gを溶解し、アンモニア水で $\text{pH}=9$ に調整した水溶液(調整液)を作製した。

これらの溶液を用いて、第1図に示すような装置でフェライト膜を作製した。各めっき液の供給の仕方は、調整液を連続的に供給した状態で、まず反応液を15秒間供給し、15秒間調整液のみ供給した後、30秒間酸化液を供給して、15秒間調整液のみ供給するのを1周期として、30回繰り返した。装置には窒素ガスを毎分1.5ℓで送り非酸化性雰囲気を得、回転台をヒータにより90℃一定にした。回転台は毎分500回転の速度で回転させた。各溶液は毎分50mlの流量で滴下して、供給した。基体はアルミナ基板である。

比較のために、前述した3つのめっき液を全て連続的に基体に供給して、先と同条件でフェライト膜を作製した。

本発明の方法で得たフェライト膜と比較のために作製したフェライト膜の磁気特性には大きな差は認められなかった。しかし、フェライト膜の堆

積速度は、本発明の方法の方が速く、比較の方法の約2倍であった。

(実施例2)

反応液として、水2ℓに塩化第1鉄4g、塩化ニッケル4gおよび塩化亜鉛50gをそれぞれ溶解した溶液を作製した。酸化液として、水2ℓに亜硝酸ナトリウム0.5gを溶解した溶液を作製した。さらに、調整液として、水2ℓに酢酸アンモニウム10gを溶解した溶液を作製した。

これらの溶液を用いて、実施例1と同様に、第1図に示すような装置でフェライト膜を作製した。各めっき液の供給の仕方は、まず反応液および調整液を15秒間供給した後、15秒間調整液のみ供給する。次に、15秒間酸化液を供給し、その後15秒間また調整液のみ供給するのを1周期として、30周期繰り返した。装置には電圧を毎分1ℓで送り込み非酸化性雰囲気を得、回転台をヒータにより90℃一定にした。回転台は毎分300回転の速度で回転させた。溶液は毎分30mlの流量で滴下して、供給した。

表1 各基体の表面粗さと堆積速度 ($\mu\text{m}/\text{min}$)

| 基体No | Ra | 堆積速度 |
|------|-------|-------|
| A | 0.005 | 0.035 |
| B | 0.01 | 0.075 |
| C | 0.05 | 0.082 |
| D | 0.1 | 0.084 |
| E | 0.4 | 0.083 |
| F | 0.8 | 0.087 |

めっきに用いた基体はアルミナ基板であり、その表面粗さは中心線平均粗さ ($Ra, \mu\text{m}$ 単位) で表1に示すような種々のものを用いた。

各基体のフェライト膜の堆積速度を表1に示す。基体No Aでは、フェライトめっきは行えたが、厚みムラが多く、堆積速度が小さかった。表1の値は、基体内の $1.4 \times 2.1 \text{ mm}$ の部分の平均膜厚である。 $Ra = 0.01 \mu\text{m}$ 以上の基体(基体No B以降)では厚みムラのない膜厚の均一なフェライト膜を得ることができた。しかも、速い堆積速度である。

(以下余白)

(実施例3)

実施例2と同じ反応液、酸化液および調整液を作製した。これらの溶液を用いて、実施例1と同様の方法で、第1図に示した装置を用いて、フェライト膜を形成した。用いた基体は主として $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 MgO 、 BeO 、 Al_2O_3 、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ガラスセラミックス基体、石英ガラス板、ポリイミドフィルム、ステンレス板、銅板、銅張りガラス布基材エポキシの9種類である。

比較のために、前述した3つのめっき液を全て連続的に基体に供給して、先と同条件で、それぞれの基体にフェライト膜を形成した。

本発明の方法で得たフェライト膜と比較のために作製したフェライト膜の磁気特性には各基体とも有意差は認められなかった。しかし、フェライト膜の堆積速度は、各基体共、本発明の方法の方が速く、比較の方法の約2倍であった。

(実施例4)

反応液として、水2ℓに塩化第1鉄3g、塩化ニッケル5gおよび塩化亜鉛150gをそれぞれ

溶解した溶液を作製した。酸化液として、水2ℓに亜硝酸ナトリウム1gを溶解した溶液を作製した。さらに、調整液として、水2ℓに酢酸アンモニウム5gおよびぶどう糖20gを溶解した溶液を作製した。

これらの溶液を用いて、実施例1と同様の方法で、第1図に示した装置を用いて、フェライト膜を形成した。用いた基体はアルミナ基板である。

比較のために、前述した調整液にぶどう糖を溶解しない調整液を作製して、この調整液を用いて、先と同条件で、フェライト膜を作製した。

ぶどう糖を添加して得たフェライト膜と添加せずに作製したフェライト膜の磁気特性を比較すると、ぶどう糖を添加して得たフェライト膜の磁気特性の方がよく、保磁力は無添加の膜の約半分であった。

(実施例5)

反応液として、水2ℓに塩化第1鉄5g、塩化ニッケル3gおよび塩化亜鉛150mgをそれぞれ溶解した溶液を作製した。酸化液として、水2ℓ

溶解した溶液を作製した。さらに、調整液として、水2ℓに酢酸アンモニウム5gを溶解し、さらにアンモニア水でpH=8.5に調整した溶液を作製した。

これらの溶液を用いて、実施例1と同様の方法で、第1図に示した装置を用いて、フェライト膜を作製した。用いた基体はアルミナ基板である。

比較のために、前述した反応液に硫酸インジウムを溶解しない液を用いて、前述した条件と同じ条件で、フェライト膜を作製した。

硫酸インジウムを添加して得たフェライト膜と添加しない液を用いて作製したフェライト膜の磁気特性を比較すると、硫酸インジウムを添加して得たフェライト膜の磁気特性の方がよく、保磁力は無添加で作製した膜の約半分であった。

(実施例7)

実施例1と同じ反応液、酸化液および調整液を各2ℓ作製し、これらの溶液を用いて、第2図に示した装置を使って、アルミナ基板にフェライト膜を形成した。各めっき液の供給の仕方は、調整

液に亜硝酸ナトリウム1.5gを溶解した溶液を作製した。さらに、調整液として、水2ℓに酢酸アンモニウム1gおよびポリビニルアルコール50mgを溶解した溶液を作製した。

これらの溶液を用いて、実施例1と同様の方法で、第1図に示した装置を用いて、フェライト膜を形成した。用いた基体はアルミナ基板である。

比較のために、前述した調整液にポリビニルアルコールを溶解しない液を用いて、先と同条件で、フェライト膜を作製した。

ポリビニルアルコールを添加して作製したフェライト膜と添加せずに作製したフェライト膜の磁気特性を比較すると、ポリビニルアルコールを添加して得たフェライト膜の磁気特性の方がよく、保磁力は無添加で作製した膜の約半分であった。

(実施例8)

反応液として、水2ℓに塩化第1鉄3g、硫酸マンガン8g、塩化亜鉛60mgおよび硫酸インジウム30mgをそれぞれ溶解した溶液を作製した。酸化液として、水2ℓに亜硝酸ナトリウム1gを

液を連続的に供給した状態で、まず反応液を10秒間供給し、10秒間調整液のみ供給した後、15秒間酸化液を供給して、10秒間調整液のみ供給するのを1周期として、30回繰り返した。

比較のために、前述した3つのめっき液を全て連続的に基体に供給して、同条件でフェライト膜を作製した。

本発明の方法で得たフェライト膜と比較のために作製したフェライト膜の磁気特性には大きな差は認められなかった。しかし、フェライト膜の堆積速度は、本発明の方法の方が速く、比較の方法の2.4倍であった。

(実施例9)

実施例2と同じ反応液、酸化液および調整液をそれぞれ2ℓ作製し、第3図に示した装置を用いて、アルミナ基板にフェライト膜を形成した。各めっき液の供給の仕方は、まず反応液および調整液を20秒間供給した後、10秒間調整液のみ供給する。次に、15秒間酸化液を供給し、その後15秒間また調整液のみ供給するのを1周期とし

て、30周期繰り返した。

比較のために、前述した3つのめっき液を全て連続的に基体に供給して、同条件でフェライト膜を作製した。

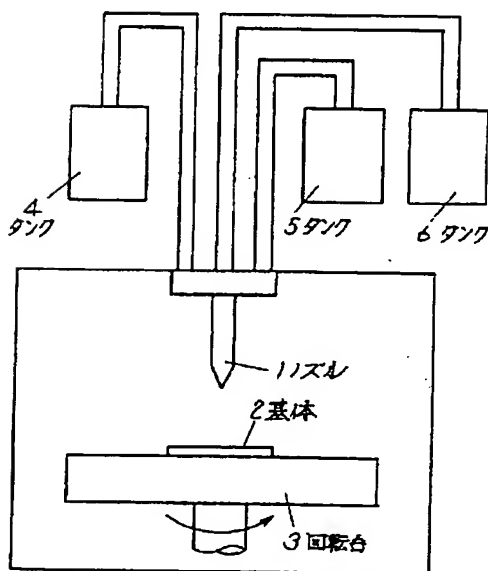
本発明の方法で得たフェライト膜と比較のために作製したフェライト膜の磁気特性には大きな差は認められなかった。しかし、フェライト膜の堆積速度は、本発明の方法の方が速く、比較の方法の1.8倍であった。

発明の効果

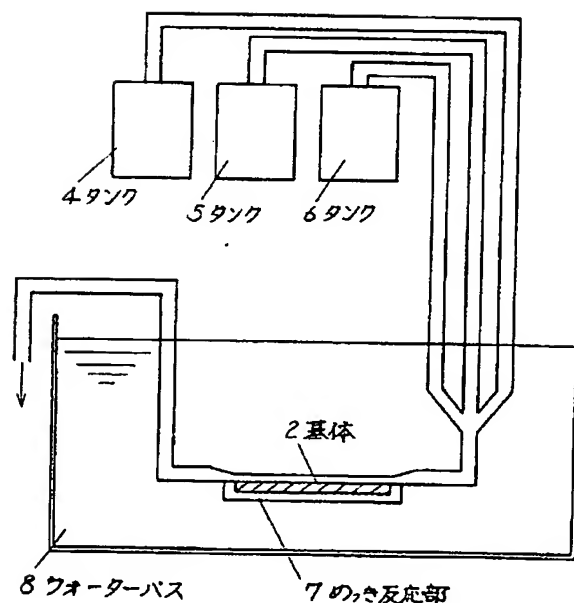
本発明によって、前述したように、少なくとも第1鉄イオンを含んだ溶液を基体に接触させた後、次に少なくとも酸化剤を含んだ溶液を基体に接触させることを繰り返して、基体表面にフェライト膜を堆積させることによって、これまでのフェライト膜の形成方法では達成されなかった堆積速度でフェライト膜を作製することができる。これによって、工業的に十分な生産性でフェライト膜を形成することができる。

4、図面の簡単な説明

第 1 図



第 2 図



第1図、第2図および第3図は、本発明のフェライト膜の形成方法の実施例に用いた装置の概略図である。

1……ノズル、2……基体、3……回転台、4、5、6……タンク、7……めっき反応部、8……ウォーターバス。

代理人の氏名 弁理士 栗野重孝 ほか1名